

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/41238 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: H01M 4/48,
4/50, 4/52

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH00/00641

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Dezember 2000 (01.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
2215/99 3. Dezember 1999 (03.12.1999) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): PAUL SCHERRER INSTITUT [CH/CH]; CH-5232
Villigen PSI (CH). EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE
HOCHSCHULE ZÜRICH [CH/CH]; Rämistrasse 101,
CH-8092 Zürich (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): COLUCCIA, Mar-
cello [CH/CH]; Badenerstrasse 255, CH-8003 Zürich
(CH). NESPER, Reinhard [DE/CH]; Alte Landstrasse
217, CH-8802 Kilchberg (CH). NOVÁK, Petr [CZ/CH];
Sommerhaldenstrasse 1a, CH-5200 Brugg (CH).

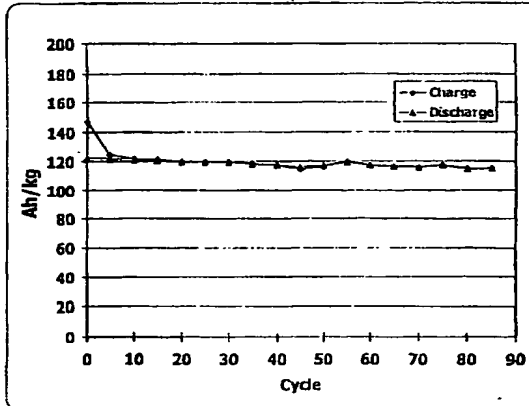
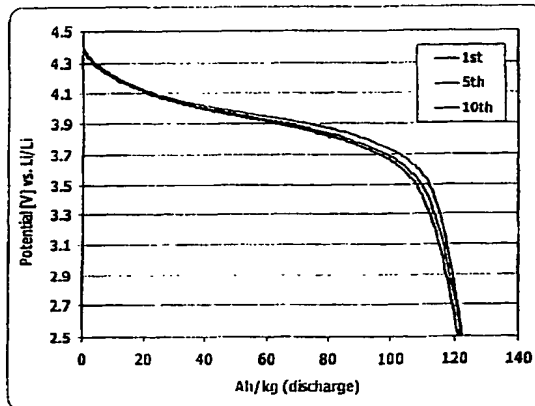
(74) Anwalt: GRONER, Manfred; Isler & Pedrazzini AG,
Postfach 6940, CH-8023 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ,
CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE
(Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ,
EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster),
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KR (Gebrauchsmuster), KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Ge-
brauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR POSITIVE ELECTRODES OF RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES

(54) Bezeichnung: ELEKTRODENMATERIAL FÜR POSITIVE ELEKTRODEN WIEDERAUFLADBARER LITHIUM-BAT-
TERIEN



(57) Abstract: The electrode material for positive electrodes of rechargeable lithium batteries is based on a lithium transition metal oxide. Said lithium transition metal oxide is a lithium transition metal mixed oxide with at least two transition metals (for example nickel and/or manganese), has a layer structure and is doped (for example, with aluminium and/or boron). This inventive electrode material is characterized by a high cycle stability, yet is still economical to produce.

(57) Zusammenfassung: Das Elektrodenmaterial für positive Elektroden wiederaufladbarer Lithium-Batterien basiert auf einem Lithium-Übergangsmetalloxid. Das Lithium-Übergangsmetalloxid ist ein Lithium-Übergangsmetallmischoxid mit wenigstens zwei Übergangsmetallen (zum Beispiel Nickel und/oder Mangan) und weist eine Schichtstruktur auf und ist dotiert (zum Beispiel, mit Aluminium und/oder Bor). Das Elektrodenmaterial zeichnet sich durch eine hohe Zyklusstabilität aus und ist trotzdem kostengünstig herstellbar.

WO 01/41238 A1

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H01M 4/58		(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2002-0064322 2002년08월07일
(21) 출원번호	10-2002-7006901		
(22) 출원일자	2002년05월29일		
번역문 제출일자	2002년05월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/CH2000/00641		
(86) 국제출원출원일자	2000년12월01일		
(87) 국제공개번호	WO 2001/41238		
(87) 국제공개일자	2001년06월07일		
(81) 지정국	국내특허: 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨 AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아 EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄 EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스 OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비소		
(30) 우선권주장	2215/99 1999년12월03일 스위스(CH)		
(71) 출원인	페로 게엠베하 독일 독일 60287 프랑크푸르트/마인 구틀로이트슈트라쎄 215		
(72) 발명자	콜루치아마르첼로 스위스 스위스체하-8003취리히바데너슈트라쎄255 네스퍼라인하르트 독일 스위스체하-8802킬히베르크알테란트슈트라쎄217 노박페트르 체코 스위스체하-5200부르크쾰머할덴슈트라쎄1아		
(74) 대리인	유미특허법인		
(77) 심사청구	없음		
(54) 출원명	재충전 가능한 리튬 전지의 양극용 전극 물질		

명세서

기술분야

본 발명은 리튬 전이금속 산화물(lithium transition metal oxide)을 기본으로 하는 재충전 가능한 리튬 전지의 양극용 전극 물질에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 전극 물질을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

재충전 가능한 리튬 전지는 특히 예를 들어 전화기, 컴퓨터 및 사진기 등과 같은 휴대용 전자 기구에 사용된다. 이러한 기구들을 사용하기 위해서는 재충전 가능한 리튬 전지가 많이 필요하다. 재충전 가능한 리튬 전지는 특히 부피 및/또는 중량당 많은 에너지를 저장할 수 있어야 한다. 뿐만 아니라 안전하고 환경 친화적이어야 한다. 따라서 높은 에너지 밀도 및 높은 비에너지(specific energy)는 특히 이러한 전지의 전극 물질에 갖추어야 하는 가장 기본적인 두 가지 조건이다.

이러한 전극 물질에 제기되는 또 다른 본질적인 요구사항은 사이클 안정도(cycle stability)로, 여기에서 사이클은 각각 하나의 충전 과정 및 하나의 방전 과정을 포함한다. 사이클 안정도는 실질적으로 다수회의 사이클 후의 유효 비전하(specific charge)를 결정한다. 각 사이클의 사이클 안정도가 99%에 달한다 할지라도, 100회의 사이클 후에 유효 비전하는 초기값의 37%에 불과할 것이다. 따라서 이처럼 비교적 높은 값인 99%조차 여전히 불충분한 것이 된다. 상기 언급한 종류의 재충전 가능하고 적합한 고성능 전지는 따라서 가능한 한 적은 중량 및 부피에 일정한 에너지를 저장할 수 있어야 할 뿐 아니라, 수백 번 방전시키고 재충전시킬 수 있어야 한다. 여기에서도 전극 물질은 계속 결정적인 역할을 한다.

이러한 전지들의 경제적 의미가 대단히 크기 때문에, 앞에서 언급한 요구 사항들을 가능한 한 많이 충족시킬 수 있는 전극용 물질들을 발견하기 위해 많은 시도가 이루어져 왔다.

지금까지는 재충전 가능한 리튬 전지의 양극용 물질로 특히 전이금속 산화물 또는 전이금속 황화물, 유기 분자 및 중합체를 사용하였다. 특히 전이금속 산화물 및 황화물은 실제로 진가가 입증되었다. 이러한 물질들은 축전(storage) 및 삽입(insertion) 전극 물질로 명명되고, 실온에서 재충전할 수 있는 수많은 전지들 형태로 존재한다. 이러한 물질들을 계속 가공할 수 있는 것은, 전기화학적 축전 반응(storage reaction)이 간단하고 가역성이 있기 때문이다.

리튬 축전 반응에 기초하여, 재충전할 수 있는 전지에 대한 착상은 1970년대에 이미 생겨났고, 그 사이에 이러한 원리를 토대로 한 수많은 전극들이 제안되고 실현되었다. 리튬 전지의 재충전성은 주로 Li^+ 의 저장 및 전위(dislocate)가 이루어지는 동안 게스트 물질(guest material)의 치수 안정도에 기인한다.

가역성이 양호한 양극용 물질로는 이미 언급한 바와 같이 전이금속 산화물이 잘 알려져 있다. 여기에는 특히 리튬-코발트 산화물, 리튬-니켈 산화물, 리튬-망간 산화물 및 리튬-바나듐 산화물 등이 포함된다. 그러나 이러한 물질들은 부분적으로는 부적합하다. 리튬-코발트 산화물은 비교적 비싼데도 특별히 환경 친화적이지는 못하다. 리튬-망간 산화물은 환경 친화성 관점에서 본다면 특히 적합하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 산화물은 대체로 스피넬(spinel) 구조를 갖고 있으며, 그 때문에 비전하가 낮거나 아니면 리튬을 제거한 후 불안정하다는 것이 밝혀졌다. 또한 사방정계(orthorhombic)의 리튬 망간 산화물은 리튬을 전위시킬 때 스피넬 구조로 바뀐다는 것도 밝혀졌다. 종래 기술에 대해서는 Martin Winter, Juergen O. Besenhard, Michael E. Spahr 및 Petr Novak의 출판물 "재충전 가능한 리튬 전지용 삽입 전극 물질"(ADVANCED MATERIALS 1998, 10. November No. 10, 725쪽 내지 763쪽) 및 M.E. Spahr의 논문(ETH No. 12281) "새로운 종류의 산화물, 탄소 화합물, 규소 화합물 및 나노 구조를 지닌 물질의 합성 및 특성화 및, 전기화학적 및 마그네토화학적 연구"를 참조할 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 사이클 안정도가 보다 높으면서도 저렴한 비용으로 제조할 수 있고 또한 재충전 가능한 고성능 전지의 제조에도 적합한 상기 언급한 종류의 전극 물질을 제공하는 데 있다. 뿐만 아니라 전극 물질은 비교적 환경 친화적이어야 한다.

본 발명의 목적은 특허청구범위 제1항에 의한 전극 물질로 달성된다. 본 발명에 의한 전극 물질을 이용하여, 수백회 이상의 사이클에도 안정적이고 비전하에 관한 한 품질도 개선되는 양극을 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 이처럼 높은 사이클 안정도는 놀랄만한 일이며, 리튬 전지용 물질을 개선하기 위해 수년 전부터 기울여 온 노력에 있어서 하나의 돌파구를 제공한다. 사이클 안정도가 보다 높아짐으로써 전지의 수명 연장이 가능해진다.

본 발명의 개선된 형태에 따르면, 리튬 전이금속 혼합 산화물은 니켈 및/또는 망간을 전이금속으로서 구비한다. 환경 친화성과 관련하여 볼 때, 특히 망간의 사용이 바람직하다고 입증되었다. 망간은 코발트보다 훨씬 더 환경 친화적이며, 또한 비용도 더 저렴하다. 전극 물질은 망간의 함유량이 비교적 높더라도 안정적이다.

본 발명의 개선된 형태에 따르면, 리튬 전이금속 혼합 산화물은 도핑(doping) 처리된 알루미늄 및/또는 붕소를 구비한다. 알루미늄 및/또는 붕소로 도핑 처리된 전이금속 혼합 산화물은 특히 사이클 안정적임이 밝혀졌다. 잘 알려진 방법대로 염과 함께 침전시킴으로써 도핑 처리가 이루어질 수 있다. 산화붕소, 붕산 또는 수소산화붕소리튬(lithium borohidride)으로 도핑 처리하는 것은 대단히 바람직하다고 밝혀졌다. 수소산화붕소리튬이 확실히 건조되고 붕소로 도핑 처리되면 삽입된 양자(proton)도 제거될 수 있다. 또한 알루미늄 및 붕소를 혼합한 도핑 처리는 적합하다.

리튬 전이금속 혼합 산화물이 5-15 Mol%로 도핑 처리되는 것이 바람직하다.

기타 바람직한 특징들은 특허청구범위 종속항 및 하기의 설명에서 제시된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 정전류 방식의 방전 커브를 나타내는 그래프.

도 2는 알루미늄으로 도핑 처리된 제품의 사이클 행태를 나타내는 그래프.

실시예

적합한 전극 물질은 LiNiO_2 의 층구조와 비슷한 2차원적 층구조를 구비하고, 일반식 $\text{Li(MI)(MII)}\text{O}_2$ (여기에서 M은 전이금속임)을 갖는다. 금속 중 하나는 망간이고 다른 금속은 니켈인 것이 바람직하다. 일반식 $\text{Li(Mn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 에서 x는 0.05 내지 0.5이다. 따라서 본 발명에 의한 전극 물질은 하나의 층구조를 구비하며, 스피넬 구조는 배제된다. 소량의 다른 전이금속(<0.05)은 유리하게 작용할 수 있다.

잘 알려진 방법대로 침전시킴으로써 도핑 처리가 이루어진다. 산화붕소, 붕산 또는 수소산화붕소리튬이 특히 적합하다. 알루미늄으로 도핑 처리하는 것도 마찬가지로 바람직하다고 입증되었다. 알루미늄 및 붕소는 개별적으로 도핑 처리되거나, 함유량이 상이하게 도핑 처리될 수 있다.

전극 물질은 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 의 조성으로 제조되고 연구되었다. 이러한 전극 물질은 비전하(Ah/kg)에 관한 한 양극으로서 200회 이상의 사이클에서 안정적이었다. 비전하는 약 140 Ah/kg로 항상 일정했다.

알루미늄으로 도핑 처리된 전형적인 제품의 전기화학적 사이클 행태가 도 2에 제시되어 있다. 저장 영역은 3.9 및 4V 사이에서 중앙값을 가진다. 도 1은 정전류 방식(galvanostatic)의 방전 커브를 보여준다.

따라서 본 발명은 안정적인 것 뿐만 아니라 저렴한 비용으로 제조할 수 있고 또한 광범위하게 환경 친화적이기도 한 전극 물질을 제안한다.

전형적인 합성에서 수용성 금속염(예를 들면 초산염, 아세테이트 또는 수산화물)의 몰량은 화학양론적(stoichiometric)인 양의 LiOBr 을 갖는 용액으로 바뀐다. 생성된 침전물은 여러 번 세척되고 건조되어 리튬 수산화물과 혼합된다. 금속 함유량에 관해서는 약간의 초과량, 예를 들면 1.2배의 리튬이 유리하다. 고형 제품은 4시간 내지 2일 동안 산화성 분위기에서, 바람직하게는 산소 분위기 하에 가열된다. 고형 제품이 가열되는 온도는 900°C 미만, 바람직하게는 약 800°C이다. 온도가 900°C보다 훨씬 높으면 실용성이 떨어진다는 것이 밝혀졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬 전이금속 산화물을 기본으로 하는 재충전 가능한 리튬 전지의 양극용 전극 물질로서,

상기 리튬 전이금속 산화물은 적어도 2개의 전이금속을 갖는 리튬 전이금속 혼합 산화물이고, 하나의 층 구조를 갖고 있으며, 도핑(doping) 처리되는 것을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 2.

제1항에서,

상기 리튬 전이금속 혼합 산화물은 니켈 및/또는 망간을 전이금속으로 구비하는 것을 특징으로 하는 전극물질.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에서,

상기 리튬 전이금속 혼합 산화물은 일반식 $\text{Li}(\text{Mn}_x \text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 4.

제3항에서,

상기 x의 범위가 0.05 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에서,

소량의 다른 전이금속들이 바람직하게는 5% 미만의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에서,

상기 리튬 전이금속 혼합 산화물은 도핑 처리된 알루미늄 및/또는 붕소를 구비하며, 상기 도핑 처리된 알루미늄의 함유량은 바람직하게 약 10% 이고, 붕소의 함유량은 0% 내지 5%에 달하는 것을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에서,

상기 리튬 전이금속 혼합 산화물은 5-25 Mol%, 바람직하게는 5-15 Mol%로 도핑 처리되는 것을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 8.

제1항에 의한 전극 물질을 제조하기 위한 방법으로서,

적어도 2개의 전이금속을 구비한 상기 리튬 전이금속 혼합 산화물이 도핑 처리됨으로써 안정적으로 되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9.

제8항에 따른 전극 물질의 제조 방법으로서,

상기 리튬 전이금속 혼합 산화물이 수소화붕소 알칼리금속, 붕산 및/또는 산화붕소에 의해 도핑 처리되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에서,

상기 리튬 전이금속 혼합 산화물이 적어도 일부분 알루미늄으로, 바람직하게는 10% 내지 약 20%, 바람직하게는 약 10%의 알루미늄으로 도핑 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에서,

상기 고형 제품이 산화성 분위기에서 가열되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에서,

상기 고형 제품이 900℃ 미만으로, 바람직하게는 850℃ 미만으로 가열되는 것을 특징으로 하는 방법.

요약

재충전 가능한 리튬 전지의 양극용 전극 물질은 리튬 전이금속 산화물을 기본으로 한다. 상기 리튬 전이금속 산화물은 적어도 두 개의 전이금속 (예를 들면 니켈 및/또는 망간)을 구비하는 리튬 전이금속 혼합 산화물로 하나의 층 구조를 갖고 (예를 들어 알루미늄 및/또는 붕소로) 도핑 처리된다. 전극 물질은 높은 사이클 안정도를 보이면서도 저비용으로 제조될 수 있다.

대표도

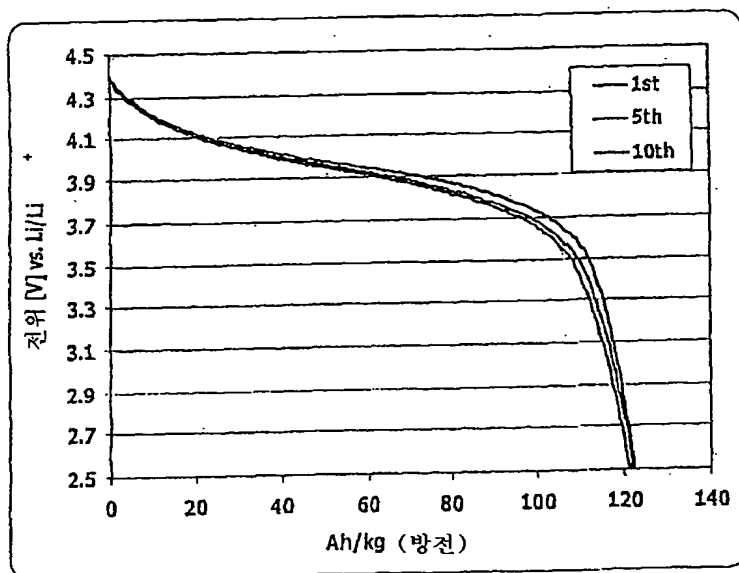
도1

색인어

리튬 전지, 양극, 전극 물질, 리튬 전이금속 산화물, 도핑, 알루미늄, 붕소

도면

도면 1



도면 2

